

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-294609

(43)公開日 平成5年(1993)11月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 1 B 33/12	C	7202-4G		
C 0 3 C 11/00				
C 0 8 L 79/08	LRC	9285-4J		
// C 0 4 B 35/00	1 0 8	8924-4G		
35/14		8924-4G		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-97804

(22)出願日 平成4年(1992)4月17日

(71)出願人 591090024

今井 淑夫

東京都大田区中馬込1丁目9番2-303号

(71)出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72)発明者 今井 淑夫

東京都大田区中馬込1-9-2-303

(72)発明者 柿本 雅明

横浜市中区池袋61-9-3-504

(72)発明者 森川 敦司

東京都大田区北千束3-19-4

(74)代理人 弁理士 坂本 栄一

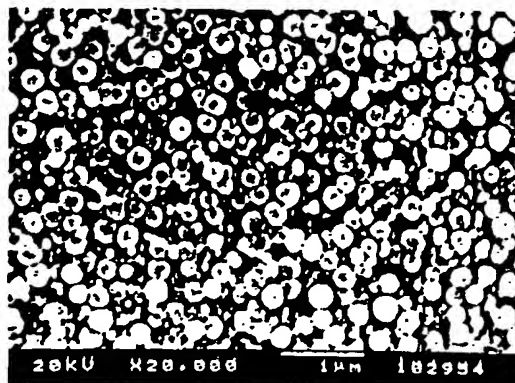
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリイミド・シリカ複合膜およびそれから形成するシリカ膜

(57)【要約】

【目的】 シリカ成分が膜全体に広がった機械的強度の改良されたポリイミド・シリカ複合膜および粒径が1 μ m以下で均一に揃ったシリカ粒子からなるシリカ膜を提供する。

【構成】 芳香族ポリアミド酸のアミン塩とケイ素のアルコキシド(ケイ素のアルコキシドの部分縮合物を含む。)をアルコール類に溶解した溶液を基板に流延または塗布し、一旦膜を形成した後、さらに分解温度以下において焼成して得られるポリイミド・シリカ複合膜および分解温度以上において焼成することにより得られる基板に付着するかもしくは自立性のシリカ膜。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも芳香族ポリアミド酸のアミン塩とケイ素のアルコキシド（ケイ素のアルコキシドの部分縮合物を含む。）をアルコール類に溶解してなる溶液を基板に流延または塗布してポリイミド・シリカ複合膜を形成し、該膜の分解温度以下において焼成することにより形成するポリイミド・シリカ複合膜。

【請求項2】 少なくとも芳香族ポリアミド酸のアミン塩とケイ素のアルコキシド（ケイ素のアルコキシドの部分縮合物を含む。）をアルコール類に溶解してなる溶液を基板に流延または塗布してポリイミド・シリカ複合膜を形成し、ポリイミドの分解温度以上において焼成することにより形成するシリカ膜。

【請求項3】 少なくとも芳香族ポリアミド酸のアミン塩とケイ素のアルコキシド（ケイ素のアルコキシドの部分縮合物を含む。）をアルコール類に溶解してなる溶液を基板に流延し、ポリイミド・シリカ複合膜を形成し、該膜を基板より剥離した後、ポリイミドの分解温度以上において焼成することにより形成するシリカ膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリイミド・シリカ複合膜およびそれから形成する粒径が1 μ m以下で均一に揃ったシリカ粒子からなるセラミックフィルターなどに使用される機能性無機薄膜に関する。

【0002】

【従来技術とその課題】微細な粒子はその構成物質のバルクの物性を示すのみならず、微粒子であるために相対的に表面積が増大することにより表面の性質が全体としての物性を左右するため、あたかも別の物質であるかの如く作用することがよく見られる。特に酸化物の微粒子は比較的製造するのが容易であることもあり、多数の物質について製造方法およびその用途について報告されている。

【0003】しかしながら、微粒子をそのまま粉体として取り扱うことは困難な場合が多く、なんらかの形状を持たせることが有効である。ところが、このような微粒子を分散剤、溶媒などを用いることにより、さらに加圧成型、焼成して均一な微細構造を有する成型体を作製する場合、比較的大きな粒子と異なり表面エネルギーが大きいために2次凝集力が強く、均一な凝集状態をもつ膜を作製することはできなかった。

【0004】また多孔質を有するガラスの製造法としては分相現象を利用したコーニングプロセス、PPGプロセスが挙げられるが、この方法による多孔質ガラスはガラス形成後、ケイ素成分の少ない部分を溶出させることにより得られる。このようにして作製された多孔質ガラスをいろいろな金属塩水溶液につけて金属イオンを吸着させて焼成した着色高シリカガラスはフィルターその他として用いられている。また表面積の大きいことや均質

な吸着特性を有することから触媒の担体、吸湿剤、吸収剤として用いられるほか、気体と液体を分離する膜、ウルトラフィルター、分子篩として用いられている。

【0005】しかしながら、このような方法により作製される多孔質ガラスは膜状の形状を持たせることは困難であった。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、均一な粒径を有する微粒子からなるシリカの膜を得ることを目的とし、各種のシリカ膜形成方法を検討し、耐熱性高分子の前駆体とシリカの前駆体をこれらのいずれをも同時によく溶解する溶媒の溶液とし、その溶液から一旦高分子膜を形成した上で焼成し、シリカ膜とすることで目的を達成し得ることを見出した。

【0007】すなわち、本発明は少なくとも芳香族ポリアミド酸のアミン塩とケイ素のアルコキシド（ケイ素のアルコキシドの部分縮合物を含む。）をアルコール類に溶解してなる溶液を基板に流延または塗布してポリイミド・シリカ複合膜を形成し、該膜の分解温度以下において焼成することにより形成するポリイミド・シリカ複合膜および、少なくとも芳香族ポリアミド酸のアミン塩とケイ素のアルコキシド（ケイ素のアルコキシドの部分縮合物を含む。）をアルコール類に溶解してなる溶液を基板に流延または塗布してポリイミド・シリカ複合膜を形成し、ポリイミドの分解温度以上において焼成することにより形成するシリカ膜であり、また、少なくとも芳香族ポリアミド酸のアミン塩とケイ素のアルコキシド（ケイ素のアルコキシドの部分縮合物を含む。）をアルコール類に溶解してなる溶液を基板に流延しポリイミド・シリカ複合膜を形成し、該膜を基板より剥離した後、ポリイミドの分解温度以上において焼成することにより形成するシリカ膜である。この様にして得られた膜は通常1 μ m以下の均一な粒径を有する微粒子からなるシリカの膜である。

【0008】本発明により得られるポリイミド・シリカ複合膜およびシリカ膜の厚さは1~2000 μ mである。ポリイミド・シリカ複合膜は金属、ガラス、石英ガラス、炭化ケイ素などのセラミックス、ポリイミド、芳香族ポリアミドなどの耐熱性高分子材料またはそれらの複合体などの表面に形成し、シリカ膜を基板上に形成する場合の基板は、石英ガラス、炭化ケイ素などのセラミックスの板、塊、多孔板などが適し、自立性のある膜を形成する場合は、ガラス、ポリエチレンテレフタレートなどが適する。

【0009】一般にポリイミド膜を基板などの上に塗布する場合においては、前駆体であるポリアミド酸を適当な溶媒に溶解して使用するが、この際好ましい溶媒としてはN、N-ジメチルアセトアミド（以下DMAcという。）を挙げることができる。またポリイミドの耐熱性、機械的強度の向上、熱膨張率の低減などを目的とし

て、ポリイミドへの充填剤としての鉱物、金属の酸化物あるいは炭化物などの粉体を混合することが行われてきた。この方法で得られる膜は10wt%以下のシリカを含む高分子膜であり、本質的にも、実質的にもシリカ膜とは言えず、またこれを本発明のように焼成して有機成分を除去しても自立性のある膜状態を保つことはできない。

【0010】最近、やはりポリイミドに金属酸化物を充填するという目的をもって、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の溶液中にテトラエトキシシラン(TEOS)などのアルコキシシランをあらかじめ混合しておき、ポリイミドの形成と同時に酸化物とし、所期の充填の効果を発揮することが特開昭63-193935の明細書に記載されている。この場合においても溶媒としてはポリアミド酸の良溶媒として著名なDMAcが使われている。

【0011】ところで、ポリアミド酸をDMAcなどの溶媒に溶かしさらにTEOSなどのケイ素のアルコキシドを溶解した溶液を基板上に流延して形成したシリカ成分を高濃度に含むポリイミド・シリカ複合膜から有機成分を焼成により除去した場合、シリカの粉末が得られるのみである。DMAcはポリアミド酸の良溶媒ではあるが、アルコキシドあるいはその加水分解された部分縮合物にとっては貧溶媒であるため、最初にアルコキシドが加水分解を受けて凝集し、温度を上げるとポリアミド酸はポリイミドとなり固化するが、この時シリカはポリイミド全体に接続した構造をとれないため強度のある膜とはならず、これを焼成してポリイミド成分を除去した場合、シリカよりなる膜は得られないものと考えられる。

【0012】この様な不都合を避けるために本発明ではアルコキシド類の良溶媒であるアルコール類を使用することを一つの特徴としている。ところが、ポリアミド酸はアルコール類に容易に溶解しないため、従来、ポリアミド酸とケイ素のアルコキシドの均質なアルコール溶液を調整することはできなかったが、ポリアミド酸を第三アミンによりポリアミド酸のアミン塩とすることによりアルコール類に溶解できることが判明し、その結果、ポリアミド酸とケイ素のアルコキシドを含有する均質な溶液を調整することができたものである。

【0013】このポリアミド酸のアミン塩とケイ素のアルコキシド(ケイ素のアルコキシドの部分縮合物を含む。)をアルコール類に溶解した溶液を基板に流延または塗布してポリイミド・シリカ複合膜を形成し、該膜の分解温度以下において焼成することによりポリイミド・シリカ複合膜を形成することができた。

【0014】また、このポリアミド酸のアミン塩とケイ素のアルコキシド(ケイ素のアルコキシドの部分縮合物を含む。)をアルコール類に溶解した溶液を基板に流延または塗布し、ポリイミドの分解温度以上において焼成

することにより有機成分を除去した場合、自立性のあるシリカ薄膜が得られることが見出された。これは、アルコール類中でケイ素のアルコキシドを加水分解した際には、溶液全体にシリカ前駆体が広がっているものが、時間の経過にともない加水分解が進行するが、その際、シリカ前駆体の良溶媒であるアルコール中では充分に分散した状態を保ち、温度上昇により重合したポリイミド中に分相はするものの均一に広がる結果、ポリイミド・シリカ複合膜全体にシリカの繋がった構造を形成することになる。このポリイミド・シリカ複合膜を焼成した場合、必ずしも明確ではないが以上のような理由で、ポリイミド成分が除去されたあと、シリカ粒子の接続した成形体を得ることが出来たものと考えられる。

【0015】700~900℃の比較的低温で焼成するときは、0.1~1μmのシリカ粒子の一部で連結した、全体としては多孔質のシリカ膜が得られるが、より高い1000~1200℃で焼成するときは透明なシリカガラス膜が得られ、この中間の温度においては、各温度に対応する程度の多孔質膜が得られた。

【0016】本発明のポリイミド・シリカ複合膜中におけるポリイミドおよびシリカの構造については、図1(メタノール溶媒の場合)および図2(DMAc溶媒の場合)に示すDMAcまたはメタノールを溶媒とした場合における貯蔵弾性率、ガラス転移点(Tg)でのTanδの値から説明できる。例えば、シリカ含有率50%の4,4'-オキシジアニリンとピロメリト酸二無水物とからなるポリイミド・シリカ複合膜においては、TgでのTanδの値はDMAc溶媒の場合0.3であるのに対しメタノール溶媒の場合では、0.04と1/7に過ぎない。高分子物質におけるTgでのTanδの値は、高分子鎖の膜の中での運動性を示す指標と考えられているので、本発明のメタノールを溶媒とするポリイミド・シリカ複合膜においてこの値が小さいということは、ポリイミドとそれ以外の成分であるシリカが膜中で全体に均一に広がり、強固な網目構造を形成していることを意味し、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した図3の構造を支持していることが分かる。図3は300℃において焼成した40wt%シリカ含有ポリイミド・シリカ複合膜の表面のポリイミド成分を泡水ヒドランジで加水分解処理した試料の写真である。

【0017】一方、この300℃において焼成した40wt%シリカ含有ポリイミド・シリカ複合膜をさらに800~900℃において焼成して得たシリカ膜においても同様の強固な網目構造を形成していることが図4のSEM写真から認められる。

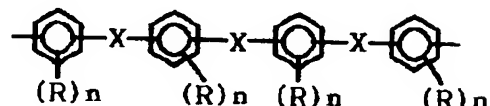
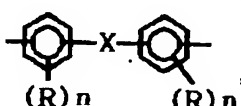
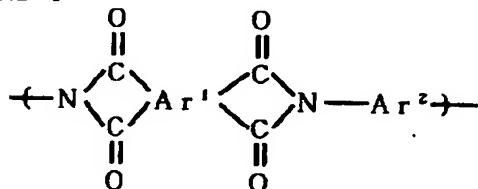
【0018】本発明においては、「シリカ」は、二酸化ケイ素を意味するのみならず、主としてケイ素と酸素よりなる基本骨格を有するものをいい、水素、ハロゲン(塩素、臭素、フッ素)またはアルカリ金属、アルカリ土類金属などを若干量含有する物質をいう。

5

【0019】本発明におけるポリアミド酸は焼成することにより化1に示す繰り返し単位を有するポリイミドが生成する物から選ばなければならない。

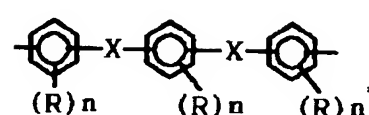
【0020】

【化1】



10

【化3】



20※アミノアニソール、2, 5-ジアミノアセトフェノン、2, 5-ジアミノベンゾフェノン、2, 5-ジアミノジフェニル、ベンジジン、o-トリジン、m-トリジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-オキシジアニリン、1, 2-ジアミノエタン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ジアミノベンゾトリフルオリド、1, 4-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ビフェニルなどが挙げられ、好適なものとして4, 4'-オキシジアニリン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、p-フェニレンジアミンなどが例示でき、これらを併用することも可能である。

【0027】本発明において使用する第三アミンは、一般式R₃N (Rは炭素数1~10のアルキル基を示す。)で表すことができるが、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミンが挙げられ、他にトリエタノールアミンも好ましい。

【0028】また、ポリアミド酸の第三アミンとの塩を溶解するアルコール類としては、炭素数1~10の直鎖または側鎖を有する一価のアルコール、炭素数1~20の多価のアルコールを挙げることができるが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、第二ブチルアルコール、第三ブチルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、

【0025】を表し、Rは炭素数1~3のアルキル基、アルコキシ基またはハロゲン、ハロゲン化アルキル基を表し、Xは単結合、-O-、-S-、-SO₂-、-C(=O)-、フェニレン基、炭素数1~6のアルキレン基のいずれかであり、nは0~4の整数を示す。)この様なポリアミド酸を与える芳香族テトラカルボン酸誘導体としては、エステル、酸無水物、酸塩化物がある。特に、酸二無水物を用いると合成上好ましい。具体例を挙げると、ピロメリト酸、メチルピロメリト酸、ジメチルピロメリト酸、ビス(トリフルオロメチル)ピロメリト酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、5, 5'-ジメチル-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニルメタン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 3', 4, 4'-テトラカルボキシジフェニルスルホン、またはこれらのエステル、酸無水物、酸塩化物などが挙げられる。これらのうち、ピロメリト酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などが好適な例として挙げることができ、またこれらの二種以上を併用することも可能である。

【0026】また、本発明において使用する芳香族ジアミンには、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノキシレン、ジアミノデュレン、2, 5-ジアミノベンゾトリフルオリド、2, 5-ジ※50

エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテルなどが好ましい。

【0029】さらに、本発明のポリアミド酸の第三アミンとの塩を溶解するアルコール溶液は、その特性を大きく変えることのない範囲内において他の溶媒成分を添加することも可能である。例えば、ペンタン、ヘキサンなどの炭化水素、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン系炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、エチルメチルケトンなどのケトン類、アセトール、DMAc、ジメチルスルホキシドなどを挙げることができる。

【0030】あるいは、本発明のシリカよりなる膜の形状によっては溶液の安定性、粘度などを調整する目的で、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ニトロセルロースなどの変成セルロース類、ジメチルシリコン、メチルフェニルシリコン、シリコンオキシエチレン共重合体、シリコンポリオキシアリレン共重合体、アミノ変成シリコンオイルなどのシリコンオイル類などが粘度調整剤あるいはレベリング剤として使用できる。

【0031】本発明において使用するSi原料として具体的には、一般式 $\text{Si}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)(\text{OR}^4)$ 、 $\text{SiCl}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)$ 、 $\text{SiCl}_2(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)$ または $\text{SiCl}_3(\text{OR}^1)$ 、 $\text{R}^1\text{Si}(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)(\text{OR}^4)$ 、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{Si}(\text{OR}^3)(\text{OR}^4)$ (ただし、式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はメチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、セカンダリブチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基またはフェニル基のいずれかを示す。)で表されるアルコキシ化合物のうち特に好ましいものとして、TEOS、テトラメトキシシラン(TMOS)、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0032】本発明におけるポリイミド・シリカ複合膜のシリカ含有量(ケイ素のアルコキシドが完全に SiO_2 となったとして計算した値をいう。以下同じ。)は1~80wt%が好ましく、10~50wt%がより好ましい。1%以下では実質的にポリイミド単独膜と物性において変わるところがなくまたポリイミドの分解温度以上で焼成したときにシリカの膜は得られず、一方、80%以上では自立性のあるポリイミド・シリカ複合膜は得られない。

【0033】以下に実施例をもって本発明を説明するが、このような実施態様に限定することを目的とするものではない。

【0034】

【実施例】

調整例1 (ポリアミド酸トリエチルアミン塩のメタノール溶液の調製)

ール溶液の調製)

攪拌機を具えた200mlの三口フラスコ中で、4,4'-オキシジアニリン4.00g(20mmol)を窒素気流下DMAc60mlに溶解した。この溶液にピロメリット酸二無水物4.36g(20mmol)を加え、さらにDMAc20mlで壁についたピロメリット酸二無水物を洗い落とし室温で8時間攪拌しポリアミド酸を得た。

【0035】このポリアミド酸のDMAc溶液80mlに、トリエチルアミン6.06g(60mmol)と水40mlを加え均一になるまで約1時間攪拌した。この溶液を約800mlのテトラヒドロフラン中にゆつくりと投入し、生じたポリアミド酸トリエチルアミン塩の沈澱を溶液から分離し、これを減圧下において室温で乾燥した。次いでこのポリアミド酸トリエチルアミン塩をその濃度が10g/dlとなるようにメタノールに溶解することによりポリアミド酸トリエチルアミン塩のメタノール溶液を調製した。

【0036】実施例1 (溶媒にメタノールを用いたゾル・ゲル法によるポリイミド・シリカ複合膜の作製) 調整したポリアミド酸トリエチルアミン塩のメタノール溶液10mlに、水1.0mlを加え、均一になるまで室温で攪拌した。この溶液にTMOSを所定量加え、再び均一になるまで攪拌した(約3分)。得られた溶液をガラス板上に流延し、溶媒が蒸発しないように、これを密閉し8時間室温で保存した。この塗布液は約4時間経ったところでゲル化と相分離による白濁が見られた。その後、密閉容器から出し、室温でゆつくりと乾燥させた後、減圧下(0.1~1.0mmHg)において100℃で1時間、200℃で1時間、300℃で1時間熱処理を行ない、ポリイミド・シリカ複合膜を得た。同様の方法でシリカ含有量0~50wt%のポリイミド・シリカ複合膜を作製したところ、いずれの膜も黄色透明でガラス板に付着した状態であった。これらの膜のうちシリカ含有量40wt%のポリイミド・シリカ複合膜の表面のポリイミド成分を加水分解処理した試料のSEM写真を図3に示す。

【0037】これらのポリイミド・シリカ複合膜についての動的粘弾性測定は、東洋精機(株)製のTOYOS EIKI Reolograph Solidを用い、幅5.0mmチャック間が20.0mmとなるように切り出した厚さ約40~60μmの膜をもちい、10Hzで3℃/minで昇温して測定した。シリカ含有量を0~50wt%の間で変化させたポリイミド・シリカ複合膜について測定した結果を貯蔵弾性率とTanδとして図1に示す。

【0038】(シリカ膜の作製) ガラス板に付着したポリイミド・シリカ複合膜をナイフで剥離し、電気炉で800~900℃に加熱焼成すると、シリカ含有量30、40、50wt%のポリイミド・シリカ複合膜からは乳

白色の膜として、シリカ膜を得た。シリカ含有量40wt%のポリイミド・シリカ複合膜から作製したシリカ膜のSEMによる写真を図4に示す。

【0039】比較例

調整例1と同様の方法でポリアミド酸をDMAc中で合成し、得られたポリアミド酸のDMAc溶液の10gをとり、水1.0mlを加え、均一になるまで攪拌した。この溶液にTMOSを所定量加え、再び均一になるまで3~8時間攪拌した。得られた溶液をガラス板上に流延し、実施例1と同様の乾燥、焼成処理を行いシリカを0~約55wt%含有するポリイミド・シリカ複合膜を作製した。この膜はシリカ含有量8wt%以下のものは透明であるがそれ以上のシリカ含有量のものは不透明であった。

【0040】得られた膜について実施例1と同様の測定を行い同様に貯蔵弾性率とTan δ として図2に示す。ポリイミド・シリカ複合膜をガラス板から剥離し、さらに実施例1と同様の800~900℃での焼成を施したところ、いずれの場合も白い粉末が得られたのみであった。

【0041】

【発明の効果】本発明で得られるポリイミド・シリカ複合膜はシリカを多量にかつ膜全体にわたって均一に含むため機械的強度が高く、また、シリカ膜は1 μ m以下の均一な粒径を有するシリカの微粒子からなる自立性の膜であるので、均質かつ安定な表面状態を示し、実用上極めて操作性に優れた触媒、触媒担体、ガス透過膜、フィルターなどとして有利に利用できるという顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

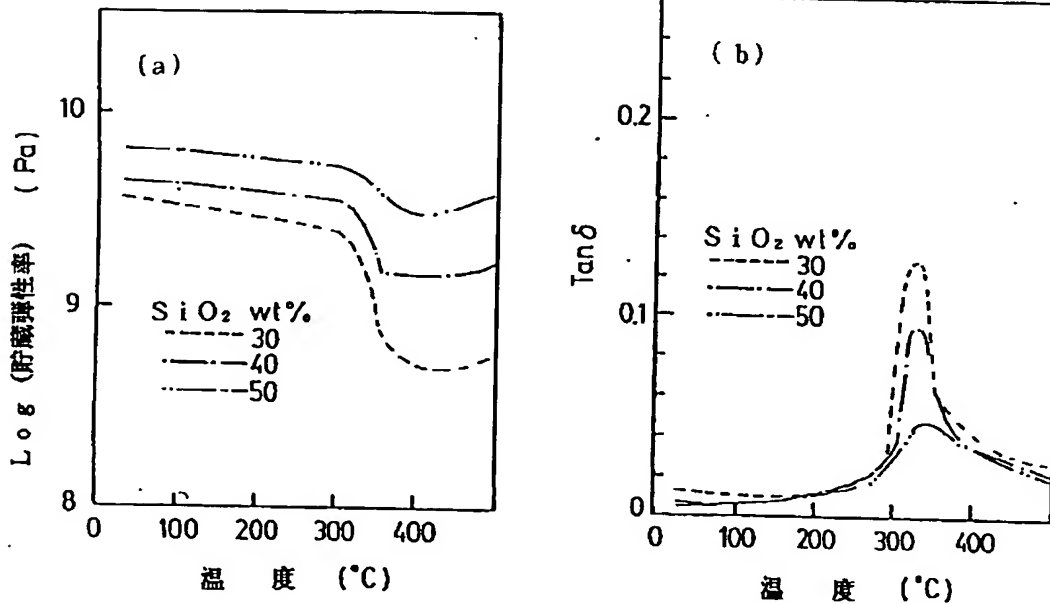
10 【図1】実施例1の方法で作製したポリイミド・シリカ複合膜の温度に対する貯蔵弾性率(a)とTan δ (b)である。

【図2】比較例の方法で作製したポリイミド・シリカ複合膜の温度に対する貯蔵弾性率(a)とTan δ (b)である。

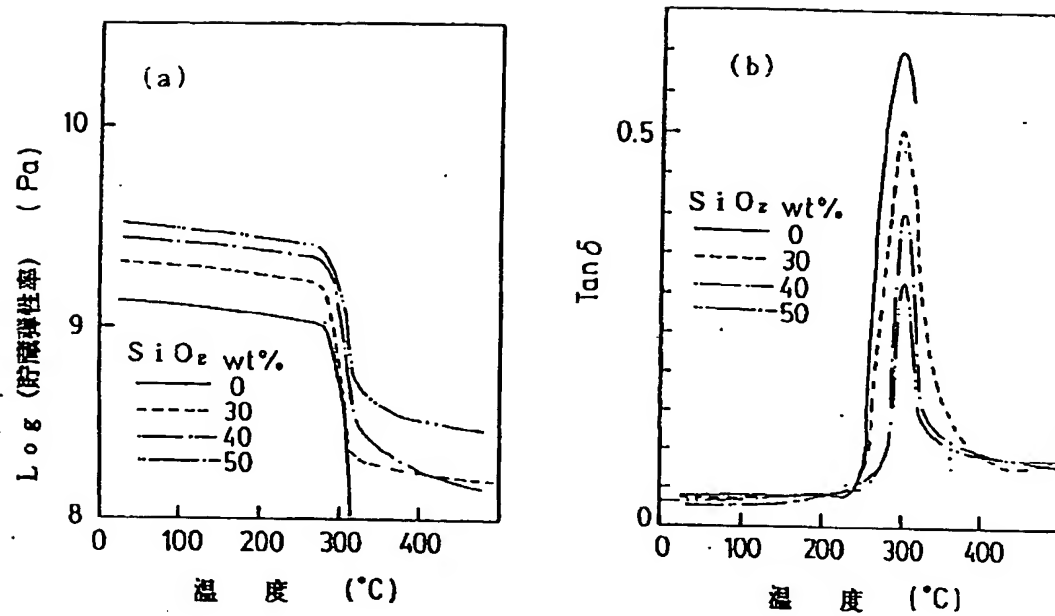
【図3】実施例1のシリカ含有量40wt%のポリイミド・シリカ複合膜をヒドラジン処理した膜のSEM写真である。

20 【図4】実施例1のシリカ含有量40wt%のポリイミド・シリカ複合膜を焼成したシリカ膜のSEM写真である。

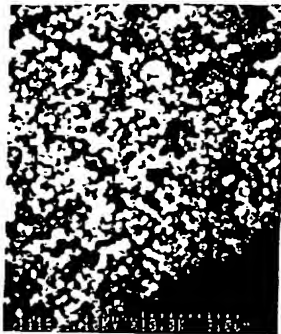
【図1】



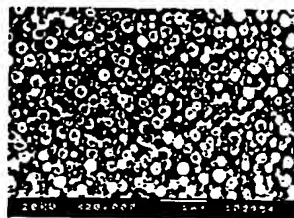
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 山口 英宏
東京都大田区石川町1-15-10